

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 04103755

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 MAY 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 103 17 198.3

Anmeldetag: 15. April 2003

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Gleitmittel für feste Oberflächen

IPC: C 09 G, C 09 D, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Köhle

Beschreibung

5 Gleitmittel für feste Oberflächen

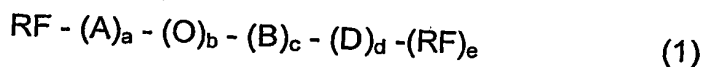
Die Erfindung betrifft die Verwendung teilfluorierter Verbindungen als Gleitmittel für Ski.

- 10 Skiwachse werden eingesetzt um die Gleiteigenschaften von Ski zu verbessern. Konventionelle Skiwachse enthalten im allgemeinen höhermolekulare Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Fettsäuren, Fettsäureester und Fettalkohole oder Mischungen dieser und ähnlicher Verbindungen. Als äußerst effektive Skiwachse haben sich bestimmte fluorierte Verbindungen erwiesen, die besonders im
- 15 Hochleistungssport zum Einsatz kommen. Der Grund für die hohe Effektivität fluorierter Wachse ist die Beschichtung des Skis mit einer fluorierten Oberfläche mit sehr niedriger Oberflächenspannung, wodurch die Reibung stark vermindert wird. Durch Beschichten mit Fluorchemikalien lässt sich die Oberflächenspannung von z.B. Polyethylen (31 dyn/cm) auf Werte von 6-18 dyn/cm herabsetzen. Der Wert von
- 20 6 dyn/cm wird bei einer Oberfläche erreicht, die aus perfekt orientierten CF₃-Gruppen aufgebaut ist.
- Es sind bereits einige fluorierte Verbindungen bekannt, die als Gleitmittel für Ski eingesetzt werden können. WO 89/10950 beschreibt beispielsweise den Zusatz von
- 25 PTFE-Mikropulver zu nicht fluorierten Skiwachsen. Das Molgewicht des PTFE liegt bevorzugt bei 50.000 - 400.000 g/mol und die Teilchengroße bei kleiner 15 µm. In EP 0 132 879 wird die Synthese von längerkettigen Perfluoralkanen der Formel F(CF₂)_nF beschrieben, sowie deren Verwendung als Gleitmittel für Oberflächen. In EP 0 444 752 wird die Verwendung fluorierter Diblockverbindungen der allgemeinen
- 30 Formel F(CF₂)_n-(CH₂)_mH mit n = 3-15 und m = 5-23 als Skiwachs beschrieben. Diese Verbindungen weisen den Vorteil auf, dass sie durch den Kohlenwasserstoffblock mit nicht fluorierten Paraffin-Wachsen verträglich sind. DE 4 139 765 beschreibt Oligomere von fluorierten Olefinen der Formel F(CF₂)_n-CH=CH₂. Das Produkt kann

durch radikalische Oligomerisierung der genannten Olefine hergestellt werden und eignet sich als Schmier- und Gleitmittel für verschiedene Oberflächen. In US 5,502,225 und DE 100 29 623 werden fluorhaltige oligomere Urethane beschrieben, die durch Addition von fluorfreien Isocyanaten und fluorierten Alkoholen als wesentliche Komponenten erhalten werden. EP 0 421 303 beschreibt die Verwendung teilfluorierter Polyacrylate. Die Herstellung erfolgt durch radikalische Copolymerisation von fluorierten Acrylaten wie z.B. 2-Perfluoralkylethyl-acrylat mit nichtfluorierten Monomeren wie z.B. langkettigen Fettalkoholacrylaten. Skiwachse können außerdem mit verschiedenen Zusätzen versehen werden, um die durch die Reibung entstehende elektrostatische Aufladung zu verhindern, die zu einem Anhaften eines Wasserfilms führen kann. So beschreibt CH 660 018 beispielsweise die Verwendung von Graphit zur Erhöhung der Leitfähigkeit.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte teilfluorierte Verbindungen, überraschend ebenfalls als Skiwachse eingesetzt werden können. Es handelt sich um Kopplungsprodukte eines oder mehrerer Perfluoralkylreste mit einem fluorfreien Alkyl- oder Arylrest. Das Kopplungsprodukt darf außer aus Sauerstoffatomen in Form von Etherbindungen ausschließlich aus den Elementen Fluor, Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sein. Der fluorfreie Alkyl- oder Arylrest muss, sofern keine Etherbindung enthalten ist, mindestens ein mono- oder polycyclisches Strukturelement aufweisen, das gesättigt, ungesättigt, aromatisch, evtl. verzweigt und mono- oder bifunktionell sein kann.

Gegenstand der Erfindung sind Gleitmittel für feste Oberflächen, die eine teilfluorierte Verbindung der Formel 1



enthalten, wobei

- RF ein perfluorierter Rest der Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n$,
 n eine Zahl von 1 bis 20,
 A C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkylen,

B Arylen mit 6 bis 14 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen,

D Wasserstoff oder C_1-C_{30} , vorzugsweise C_1-C_{18} -Alkyl,

5 a Null oder 1,

b, c und d Null, 1 oder 2 und e Null oder 1 bedeutet, mit der Maßgabe, dass b und c nicht gleichzeitig Null bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der oben genannten Formel, worin $a = 1$, $b = 0$, $c = 1$, $d = 1$, $D = H$ und $e = 0$ ist, wobei die restlichen Symbole die oben genannten Bedeutungen haben.

10

Die Synthese der Verbindungen der obigen Formel kann prinzipiell auf mehrere Arten erfolgen. Am gebräuchlichsten ist die Addition von Perfluoralkyliodiden an olefinische Doppelbindungen, z.B. radikalisch oder metallkatalysiert und Substitutionsreaktion von Perfluoralkyliodiden an aromatischen Systemen, die z.B. metallkatalysiert durchgeführt werden. Selbstverständlich sind auch andere, hier nicht genannte, dem Fachmann aber hinreichend bekannte Arten, Perfluoralkylreste mit fluorfreien Verbindungen zu verknüpfen, möglich.

20

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die oben beschriebenen Verbindungen hervorragend zur Beschichtung von Ski zur Verbesserung der Gleiteigenschaften geeignet sind. Der Effekt lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Fluorreste sich zur Luft hin orientieren und durch die so gebildete CF_3 -Oberflächenbelegung eine energiearme Oberfläche mit sehr niedriger Oberflächenspannung und zugleich guten Gleiteigenschaften entsteht.

25

Je nach Schnee und Wetterbedingungen sind die Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Skiwachses stark unterschiedlich. Durch geeignete Wahl des fluorierten- und des fluorfreien Wirkstoffteils lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften in weiten Grenzen leicht variieren und an die Erfordernisse anpassen. Es können auch Kombinationen von zwei oder mehreren der beschriebenen Wirkstoffe eingesetzt werden. Langkettige Perfluoralkylreste $\geq C_8F_{17}$ erhöhen z.B. die Härte des

30

Wirkstoffs. Durch den vorhandenen fluorfreien Teil kann zudem eine Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit mit fluorfreien Skiwachsen erzielt werden.

Die beschriebenen Verbindungen können in an sich bekannter Weise auf die
5 Gleitfläche des Ski aufgebracht werden beispielsweise durch Aufschmelzen dieser Verbindungen, somit sie in fester Form vorliegen, mit einem heißen Eisen und Auftrag auf den Ski. Alternativ hierzu können die beschriebenen Verbindungen als Lösung in einem oder mehreren organischen Lösemitteln, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 - 5 % oder als Feststoff auf den Ski aufgebracht werden. Soll
10 das Wachs in Form einer Lösung verwendet werden, muss ein geeignetes Lösungsmittel gewählt werden, abhängig vom Fluorgehalt. Bei hohem Fluorgehalt kann es erforderlich sein fluorierte Lösemittel wie z.B. Perfluorhexan, 1H-Perfluorhexan oder Frigen-Typen zu verwenden. Bei niedrigem Fluorgehalt eignen sich auch nicht fluorierte Lösemittel wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat oder
15 THF. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Lösungsmitteln eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich den Wirkstoff in Form einer Suspension oder Dispersion anzuwenden. Die beschriebenen fluorierten Verbindungen können allein oder in Mischung mit anderen fluorierten oder nichtfluorierten Skiwachsen kombiniert werden.
20 Die beschriebenen fluorierten Wirkstoffe eignen sich nicht nur als Skiwachse, sondern außerdem zur Beschichtung von Oberflächen der verschiedensten Art wie z.B. Metall, Kunststoff und Glas. Durch die Beschichtung wird ein hydro- und oleophober Film auf die entsprechende Oberfläche aufgebracht, der die Reibung
25 stark herabsetzt.

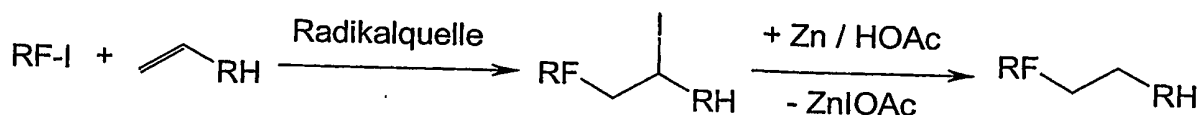
Beispiele

Synthese

30

Die Verbindung 1 – 6 wurden synthetisiert durch radikalische Addition von Perfluoralkyliodid an C-C Doppelbindungen mit nachfolgender Hydrodehalogenierung, nach Reaktionsschema I und folgender allgemeinen Vorschrift.

Reaktionsschema I:



5

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Verbindungen 1 – 6:

Perfluoralkyliodid und Olefinkomponente werden im Molverhältnis 1:1 mit 5 Mol-% Percarbonat bzw. Peroxyd Radikalstarter (z.B. Dilaurylperoxyd) 2 h bei 100-110°C reagiert. Dann werden weitere 5 Mol-% Radikalstarter zugegeben und erneut 2 h bei 100-110°C reagiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die 1,5-fache Masse Isopropanol, die 0,5-fache Masse Essigsäure sowie 150 Mol-% Zinkpulver zugegeben und 1 h gerührt. Dann werden weitere 3 h unter Rückflussbedingungen reagiert. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum von nicht umgesetzte Edukte und Nebenprodukte befreit. Die Reinheit des Produkts liegt zwischen 85 und 95 %.

Synthese von Verbindung 7

Verbindung 7 wurde nach einer Vorschrift aus „J.Org.Chem. 6, (2002), S.7185-7192“ durch Kopplung von 2 Mol RFI und einem Mol Biphenyl mit Kupfer in DMSO als, Lösemittel hergestellt.

Synthese von Verbindung 8

Verbindung 8 wurde nach einer Vorschrift aus „Organikum, Wiley-VCH, 21. Auflage, 2001, S.375“ durch Friedel-Crafts Alkylierung von Perfluoralkylpropylchlorid (Hergestellt durch Umsetzung von 3-Perfluoralkyl-1-propanol und Thionylchlorid) und Decylbenzol katalysiert mit Aluminiumchlorid hergestellt.

Synthese von Verbindung 9

Verbindung 9 wurde nach einer Vorschrift in Anlehnung an „Organikum, Wiley-VCH, 21.Auflage, 2001, S.239“ durch Umsetzung von Perfluoralkylpropyltosylat (Hergestellt durch Umsetzung von 3-Perfluoralkyl-1-propanol mit

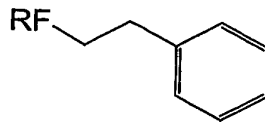
p-Toluolsulfonsäurechlorid) und Dodecylphenol in Aceton mit Kaliumcarbonat hergestellt.

Beispiele

5

Verbindung 1:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und Styrol

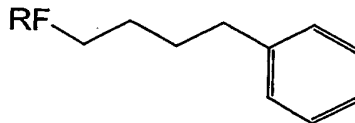


1 $\text{RF}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

Verbindung 2:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und 4-Phenyl-1-buten

15

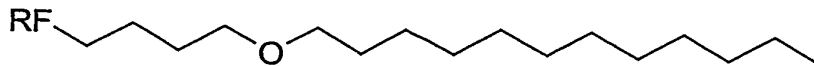


2 $\text{RF}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_5$

Verbindung 3:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 8$) und 3-Butenyl-dodecylether

3 $\text{RF}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$



Verbindung 4:

25 Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und β -Pinen

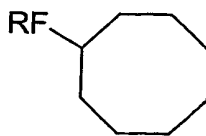
4 RF- β -Pinen

Verbindung 5:

Produkt aus RFI (RF = F(CF₂)_n, n = 63% 10, 30% 12, 7% ≥ 14) und Cycloocten

5

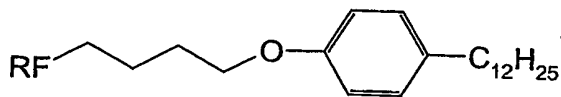
5 RF-Cycloocten



Verbindung 6:

Produkt aus RFI (RF = F(CF₂)_n, n = 8) und 3-Butenyl-(Dodecylphenyl)ether

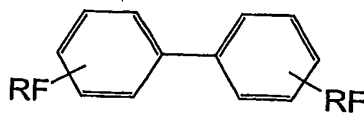
10

6 RF-(CH₂)₄-O-C₆H₄-C₁₂H₂₅

Verbindung 7:

Produkt aus 2 mol RFI (RF = F(CF₂)_n, n = 8) und 1 mol Biphenyl

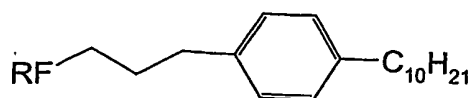
15

7 RF-C₆H₄-C₆H₄-RF

Verbindung 8:

Produkt aus Perfluoralkylpropylchlorid und Decylbenzol (RF = F(CF₂)_n, n = 7 % 6, 63 % 8, 28 % 10, 2 % ≥ 12).

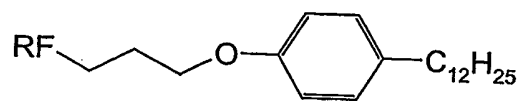
20

8 RF-(CH₂)₃-C₆H₄-C₁₀H₂₁

Verbindung 9:

Produkt aus Perfluoralkylpropyltosylat und Dodecylphenol ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 7 \%$ 6, 63 % 8, 28 % 10, 2 % ≥ 12).

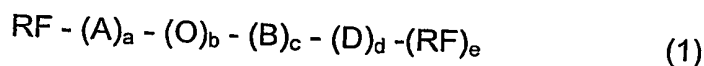
5 9 $\text{RF}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$



Patentansprüche:

1. Gleitmittel für feste Oberflächen, enthaltend eine teilfluorierte Verbindung der Formel 1

5



wobei

RF ein perfluorierter Rest der Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n$,

10 n eine Zahl von 1 bis 20,

A C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl-,

B Arylen mit 6 bis 14 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen,

15 D Wasserstoff oder C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl,

a Null oder 1,

b, c und d Null, 1 oder 2 und e Null oder 1 bedeutet, mit der Maßgabe, dass b und c nicht gleichzeitig Null bedeuten.

- 20 2. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel 1 enthalten, wobei $a = 1$, $b = 0$, $c = 1$, $d = 1$, $D = \text{H}$ und $e = \text{O}$ ist und die restlichen Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

- 25 3. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Skiwachs handelt.

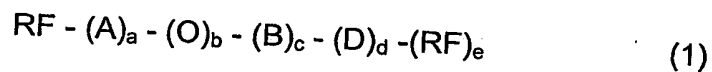
4. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitmittel als Feststoff, als Lösung oder als Dispersion vorliegt.

- 30 5. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitmittel weitere fluorierte oder nichtfluorierte Gleitmittel enthält.

Zusammenfassung

Gleitmittel für feste Oberflächen

- 5 Gleitmittel für feste Oberflächen, insbesondere für Ski, enthaltend eine teilfluorierte Verbindung der Formel 1



10 wobei

RF ein perfluorierter Rest der Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n$,

n eine Zahl von 1 bis 20,

A C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkylen,

B Arylen mit 6 bis 14 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen,

D Wasserstoff oder C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl,

a Null oder 1,

b, c und d Null, 1 oder 2 und e Null oder 1 bedeutet, mit der Maßgabe, dass b und c

20 nicht gleichzeitig Null bedeuten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.